

ISSN 1561-8323 (print)

УДК 620.22:678.6

Поступило в редакцию 06.03.2017

Received 06.03.2017

Член-корреспондент С. С. Песецкий, В. В. Шевченко, В. В. Дубровский, В. Н. Коваль*Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого
Национальной академии наук Беларуси, Гомель, Республика Беларусь***МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СТЕКЛОАРМИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА
С ПОЛИЭФИРНЫМ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОМ**

Аннотация. Изучено влияние добавки 0,9 мас. % диизоцианатного удлинителя цепи (УЦ) на реологические и механические свойства смесей ПЭТ/ПТЭП, армированных 30 мас. % короткого стекловолокна (СВ). Концентрацию ПТЭП в смесях варьировали от 7 до 50 мас. %, что предопределяло изменение их фазовой структуры. Композиты получали методом реакционной экструзии при использовании двухшнекового реактора-смесителя с односторонним вращением шнеков. О межфазной адгезии в системе полиэфирное связующее–поверхность СВ судили на основании микромеханических испытаний при растяжении смесевых полиэфирных матриц и стеклоармированных композитов на их основе, а также по данным релаксационной спектроскопии. Установлено, что УЦ оказывает сильное влияние на механические характеристики композитов с разной фазовой структурой, приводя к росту механической прочности при растяжении и изгибе до 1,5 раз, а также повышению ударной вязкости по Шарпи материалов до 1,6 раз. Причинами, вызывающими данные эффекты, являются повышение средней длины СВ в композитах, содержащих УЦ, а также интенсификация межфазного адгезионного взаимодействия полиэфирного связующего с поверхностью волокон.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, полиэфирный термоэластопласт, удлинитель цепи, короткое стекловолокно, реакционная экструзия, механические свойства, межфазная адгезия

Для цитирования: Межфазные взаимодействия и механические свойства стеклоармированных смесей полиэтилентерефталата с полиэфирным термоэластопластом / С. С. Песецкий [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 110–118.

Corresponding Member Stepan S. Pesetskii, Vera V. Shevchenko, Vladislav V. Dubrovsky, Vasily N. Koval*V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Gomel, Republic of Belarus***INTERPHASE INTERACTIONS AND MECHANICAL PROPERTIES OF GLASS FIBER REINFORCED
BLENDS OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE WITH THERMOPLASTIC POLYESTER ELASTOMER**

Abstract. The effect of adding 0.9 wt% of a diisocyanate chain extender (CE) on rheological and mechanical properties of PET/PTEP blends, reinforced with a 30 wt% short glass fiber (GF) is studied. TPEE concentration in the blends was varied from 7 wt% to 50 wt%, which affected changes in their phase structure. Composites were obtained through reactive extrusion using a twin screw mixing reactor with unidirectional screw rotation. Interfacial adhesion in the “polyester binder – GF surface” system was estimated using micromechanical tensile tests of mixed polyester matrices and glass fiber reinforced composites that are based on them, as well as using the relaxation spectrometry data. It was determined that CE has a strong effect on the mechanical properties of composites with a different phase structure, increasing their mechanical tensile and bending capabilities up to 1.5 times, and increasing Charpy impact strength of materials up to 1.6 times. The reasons for these effects are an increase in the average length of GF in composites containing CE, as well as intensified interaction between interfacial adhesive polyester binder and GF surface.

Keywords: polyethylene terephthalate, thermoplastic polyester, chain extender, short glass fibers, reaction extrusion, mechanical properties, interfacial adhesion

For citation: Pesetskii S. S., Shevchenko V. V., Dubrovsky V. V., Koval V. N. Interphase interactions and mechanical properties of glass fiber reinforced blends of polyethylene terephthalate with thermoplastic polyester elastomer. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 4, pp. 110–118 (in Russian).

Введение. К числу материалов, разработке технологии которых в настоящее время уделяется пристальное внимание, относятся композиты на основе ПЭТ, содержащие в качестве армирующего наполнителя короткое стекловолокно (СВ) [1–4]. Это обусловлено, прежде всего, потенциальной возможностью создания композитов ПЭТ/СВ конструкционного назначения, не имеющих аналогов по технико-экономическим характеристикам, а также решением проблем, связанных

с рециклингом полиэфира [1; 5]. Композитам ПЭТ/СВ присущи высокие теплостойкость (стеклоармированный ПЭТ может длительно эксплуатироваться при температуре до ≈ 220 °С [1; 4]), атмосферостойкость, низкое водопоглощение, что предопределяет стабильность геометрических размеров деталей и их электрофизических свойств при переменной влажности, высокий уровень показателей механических свойств, относительная легкость придания материалам огнестойкости [1] и т. п.

Показатели свойств композитов ПЭТ/СВ, как и любых других термопластов, армированных коротким волокном, определяются свойствами наполнителя, полимерного связующего и межфазными явлениями, определяющими уровень межфазной адгезии в системе полимер–волокно и способность передавать механические нагрузки через поверхность раздела [1; 3]. Такие факторы, как межфазная адгезия, концентрация, прочность, диаметр и соотношение размеров моноволокон (отношение длина/диаметр – l_f/d_f), их ориентация в готовом изделии, имеют решающее значение в придании баланса свойств композитам ПЭТ/СВ [1].

При получении композитов ПЭТ/СВ в расплаве по технологии, основанной на использовании двухшнековых экструдеров, материальный цилиндр которых по сути является своеобразным реактором-смесителем, существенные изменения претерпевают не только моноволокна СВ, но и молекулярная структура полиэфира вследствие протекания термической, гидролитической и механохимической деструкции макромолекул [1; 6]. В результате этого могут существенно ухудшиться показатели механических свойств композитов и, в частности, ударная вязкость.

Одним из путей решения задачи повышения ударной вязкости композитов ПЭТ/СВ является использование в качестве связующего смесей ПЭТ с полиэфирными термоэластопластами (ПТЭП), в частности полибутилентерефталат-политетраметиленоксидными блок-сополимерами [1]. В связи с необходимостью переработки смесей при повышенной температуре (выше температуры плавления ПЭТ ≈ 255 °С) макромолекулы ПТЭП могут деструктировать, что приводит к дополнительному снижению молекулярного веса блок-сополимера и вязкости расплава смеси.

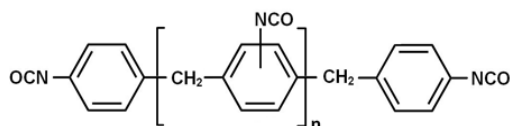
Известно, что молекулярный вес насыщенных полиэфиров, имеющих в структуре макромолекул концевые гидроксильные и карбоксильные группы, можно изменять введением в полимер на стадии компаундирования в расплаве в процессе реакционной экструзии (РЭ) удлинителей цепи (УЦ) [1; 7]. К числу наиболее эффективных УЦ относятся ди- или полиизоцианаты [1]. Учитывая высокую адгезионную активность изоцианатных УЦ [1], можно предположить, что при их введении в составы стеклоармированных композитов на основе смесей ПЭТ/ПТЭП может быть существенно изменен комплекс реологических, механических, релаксационных и других характеристик вследствие изменения молекулярной структуры полиэфирных компонентов, характера и интенсивности межфазных взаимодействий в системе связующее–поверхность СВ.

Цель работы – изучение влияния добавок диизоцианатного УЦ на механические и реологические характеристики смесей ПЭТ/ПТЭП, наполненных коротким СВ, а также анализ межфазных взаимодействий в данных материалах.

Материалы и методы исследования. В экспериментах использовали полиэфиры, произведенные ОАО «Могилевхимволокно»: гранулированный ПЭТ марки 8200 (ТУ 6-06-С199–86, характеристическая вязкость в дихлоруксусной кислоте $[\eta] = 0,703$ дл/г, концентрация концевых карбоксильных групп 50,4 ммоль/кг, температура плавления $T_{пл} = 255$ °С, температура кристаллизации $T_{кр} = 187$ °С, температура стеклования $T_g = 79$ °С), а также ПТЭП общей структурной формулы $(AB)_n$, где А – жесткий блок из олигомерного ПБТ, В – мягкий блок политетраметиленоксида с молекулярным весом 2000 (ТУ РБ 700117487.170–2006, $[\eta] = 1,4$ дл/г, $T_{пл} = 172$ °С, $T_{кр} = 134$ °С, концентрация гибкого блока в блок-сополимере составляла 65 % (здесь и далее концентрация выражена в мас. %)).

В качестве армирующего наполнителя использовали СВ в виде ровинга, выпускаемое ОАО «Полоцк-Стекловолокно» (ТУ РБ 300059047.051–2003, марка ЕС13-2400Н-54С, диаметр моноволокон 13 мкм, линейная плотность 2400 текс).

УЦ служил жидкофазный изоцианатный продукт марки МГТ-Ж (ТУ ВУ 400084698.265–2014), содержащий в своем составе полиизоцианат, представляющий собой полимерный МДИ общей формулы



– смесь дифенилметан-4,4'-диизоцианата с его изомерами и гомологами; соотношение чистого и полимерного МДИ около 40/60 %. Кроме того, в состав МГТ-Ж входил смесевой стабилизатор термоокислительной деструкции насыщенных полиэфиров марки В-561 производства фирмы BASF, ФРГ (смесь термостабилизатора Irgafos 168 и антиоксиданта Irganox 1010 при их массовом соотношении 4 : 1).

Концентрацию УЦ на основании рекомендаций работы [8] принимали постоянной и равной 0,9 %, в состав всех материалов входило 0,3 % стабилизатора В-561.

Получение материалов и экспериментальных образцов. Технология компаундирования материалов состояла в следующем. Вначале приготавливали механическую смесь предварительно высушенных в вакууме до остаточной влажности не более 0,05 % гранулятов полиэфирных компонентов. Затем в нее вводили жидкофазный УЦ и тщательно перемешивали компоненты в высокоскоростном двухлопастном смесителе. Далее полученную смесь подвергали компаундированию на экструзионно-грануляционной линии на базе двухшнекового экструдера TSSK-35/40 с односторонним вращением шнеков (производство КНР, диаметр шнеков 35 мм, $L/D = 40$, 10 секций материального цилиндра с независимым нагревом и точным поддержанием температуры в отдельных секциях).

В серии выполненных экспериментов температурные режимы работы материального цилиндра экструдера при компаундировании материалов были идентичными (температура в основных смесительных секциях 4–8 материального цилиндра была постоянной и составляла 270 °С). Частота вращения шнеков составляла 350 об/мин. Длительность пребывания полимерного расплава в материальном цилиндре при этом была равной $\approx 0,5$ мин.

После прохождения материального цилиндра экструдера расплав выдавливался из него через фильеру в виде четырех стренг, которые подвергали водяному охлаждению и гранулированию. Далее полученный гранулят высушивали в вакууме до остаточной влажности $\leq 0,05$ % и использовали для анализа показателя текучести (ПТР), а также вязкости расплава и получения экспериментальных образцов литьем под давлением на термопластавтомате EN-30 (производство Тайвань, объем впрыска 30 см³). Температура литья составляла 265 °С.

Показатели механических свойств определяли при испытаниях методами растяжения и ударного нагружения. Экспериментальные образцы представляли собой лопатки (тип 5 – размер рабочей части 45 × 5 × 3 мм) – для испытаний методом растяжения (ГОСТ 11262–80), а также бруски размером 80 × 10 × 4 мм – для испытаний при изгибе (ГОСТ 4648–2014) и определения ударной вязкости по ГОСТ 4647–80. Испытания при растяжении и изгибе производили на машине Instron 5657 (Великобритания). Ударную вязкость по Шарпи определяли на образцах без надреза на маятниковом копре PIT550J (фирма Wance Testing Machine Co., Ltd, Китай) при температуре 23 °С (температура лабораторного помещения).

Реологическое поведение расплавов анализируемых материалов оценивали по значениям ПТР и вязкости (η), определяемым на приборе 5MPCA фирмы RAY-RAN TEST EQUIPMENT Ltd (Великобритания) в соответствии с ГОСТ 11645 при температуре 275 °С и нагрузке 21,6 Н (диаметр капилляра 2,095 мм, длительность выдержки расплава в плавильном цилиндре прибора – 4 мин).

Исследования методом релаксационной спектроскопии (РС) проводили с использованием образцов в виде пластин размером 50 × 4 × 1 мм. Их изготавливали на лабораторной литьевой машине поршневого типа с объемом впрыска 5 см³ при температуре расплава 265 °С и температуре формующих элементов формы равной 40 °С. Динамические механические (релаксационные) свойства материалов изучали на основании анализа температурных зависимостей тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) и динамического модуля сдвига (G') образцов. Испытания проводили при использовании обратного крутильного маятника конструкции ИММС НАН Беларуси при частоте 1 Гц; точность измерений температуры составляла $\pm 0,1$ °С, $\text{tg}\delta$ – ± 3 %, G' – ± 1 % [4].

Определение длины волокон в композитах осуществляли следующим образом. Навеску композиционного материала помещали в дихлоруксусную кислоту при 30 °С до полного растворения

полиэфиров. СВ осаждали при помощи центрифугирования и отделяли от раствора. Далее полученные волокна распределяли в глицерине на предметном стекле и производили их микрофото-съемку. Затем при помощи программного обеспечения ImageJ по изображению определяли усредненную длину около 1000 отдельных волокон.

Результаты и их обсуждение. *Механические и реологические свойства материалов.* В табл. 1 приведены экспериментальные данные о показателях механических свойств и реологических характеристик расплавов композитов ПЭТ/ПТЭП/СВ, получаемых без УЦ и с добавкой УЦ. Из нее следует, что введение в состав материалов относительно малой добавки (0,9 %) жидкофазного УЦ приводит к их сильному упрочнению независимо от соотношения ПЭТ и ПТЭП. Это касается данных, полученных при испытаниях методами растяжения, изгиба, а также определении ударной вязкости по Шарпи.

Т а б л и ц а 1. Влияние концентрации ПТЭП на показатели механических и реологических свойств исходных композитов ПЭТ/ПТЭП/СВ–30 %, а также содержащих 0,9 % УЦ

Table 1. Influence of the TPEE concentration on the indices of mechanical and rheological properties of parent composites of PET/TPEE /GF–30 %, as well as those containing 0.9 % of CE

Состав материала Material composition	ПТР, г/10 мин	η , Па · с	σ_p , МПа	ε_p , %	σ_n , МПа	E_n , ГПа	a , кДж/м ²	l_f , мм
1. (ПЭТ/ПТЭП–7 %)/СВ–30 %	20,9	509,5	97 ±	1,6	106 ±	5,56	37,0	0,179
2. (ПЭТ/ПТЭП–15 %)/СВ–30 %	27,1	393,0	65 ±	1,3	77 ±	5,28	25,3	0,200
3. (ПЭТ/ПТЭП–25 %)/СВ–30 %	34,1	312,3	61 ±	1,2	73 ±	5,08	27,8	0,240
4. (ПЭТ/ПТЭП–35 %)/СВ–30 %	47,8	223,1	57 ±	1,9	63 ±	4,41	33,7	0,289
5. (ПЭТ/ПТЭП–50 %)/СВ–30 %	69,9	152,4	52 ±	2,3	54 ±	2,93	44,8	0,348
6. [(ПЭТ/ПТЭП–7 %)/УЦ–0,9 %]/СВ–30 %	10,3	1037	116 ±	2,3	118 ±	6,58	46,1	0,293
7. [(ПЭТ/ПТЭП–15 %)/УЦ–0,9 %]/СВ–30 %	12,3	868,6	93 ±	1,4	98 ±	5,48	39,0	0,306
8. [(ПЭТ/ПТЭП–25 %)/УЦ–0,9 %]/СВ–30 %	19,4	546,9	91 ±	1,9	97 ±	5,37	41,3	0,344
9. [(ПЭТ/ПТЭП–35 %)/УЦ–0,9 %]/СВ–30 %	30,5	349,6	81 ±	2,1	96 ±	4,54	53,7	0,297
10. [(ПЭТ/ПТЭП–50 %)/УЦ–0,9 %]/СВ–30 %	40,4	263,8	63 ±	4,2	74 ±	2,97	68,1	0,350

П р и м е ч а н и е: σ_p , ε_p – прочность и относительное удлинение при растяжении, σ_n , E_n – прочность и модуль упругости при изгибе, a – ударная вязкость по Шарпи (без надреза).

N o t e: σ_p , ε_p – strength and relative elongation at tension, σ_n and E_n – flexural strength and flexural modulus at bending, a – Sharpy impact strength (without notch).

Из данных табл. 1 следует также, что при введении добавки УЦ в композиты при равных концентрациях ПТЭП в них повышается средняя длина коротких волокон (l_f). Ее значение определено на основании статистической обработки результатов измерений длин отдельных волокон, построения гистограмм распределения волокон по размерам и нахождения по ним наиболее вероятной средней величины. В качестве примера на рис. 1 приведены гистограммы распределения l_f для составов 3 и 8 (табл. 1), средние значения длины волокон в которых составляют соответственно 0,240 и 0,344 мм. Следовательно, добавки УЦ способствуют снижению хрупкости стекловолокон и препятствуют их перетиранию при компаундировании материала вследствие трения друг о друга и контакта с элементами шнеков и материального цилиндра экструдера. Повышение средней длины волокон может быть одной из причин упрочнения композитов при введении в их состав УЦ.

Важно отметить, что наряду с повышением механической прочности при растяжении и изгибе добавка УЦ способствует одновременно росту модуля упругости и некоторому повышению деформационной способности (увеличению ε_p) композитов (табл. 1).

Очевидно, что столь сильное влияние когезионно не прочного УЦ на комплекс механических свойств не может быть связано только с ростом средней длины коротких СВ в материале. Химическое модифицирование смесевой ПЭТ/ПТЭП матрицы добавкой изоцианатного УЦ должно оказывать влияние на ее адгезионную активность по отношению к поверхности СВ, что вносит вклад, и возможно определяющий, в формирование свойств композитов.

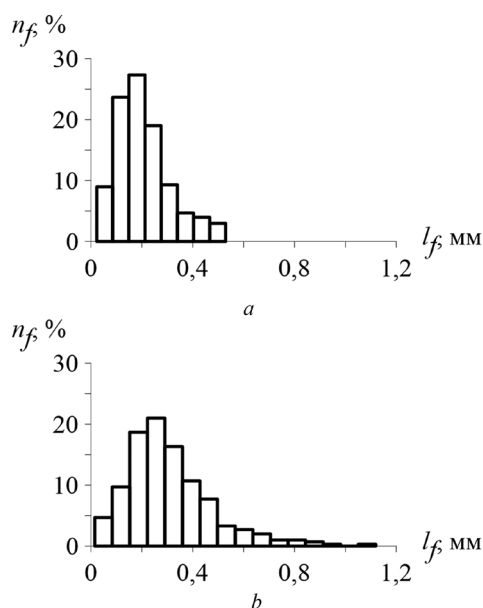


Рис. 1. Гистограммы распределения СВ по их длине для составов: *a* – (ПЭТ/ПТЭП–25 %)/СВ–30 % и *b* – [(ПЭТ/ПТЭП–25 %)/УЦ–0,9 %]/СВ–30 %

Fig. 1. Histograms for the GF distribution along the length for compounds: *a* – (PET/TPPE–25 %)/GF–30 % and *b* – [(PET/TPPE–25 %)/CE–0.9 %]/GF–30 %

ными волокнами практически невозможна. Однако, согласно работам [8–10], об уровне межфазной адгезии можно судить по результатам механических испытаний образцов из стеклоармированных композитов, а также на основании публикаций [11–13] – по результатам их динамического механического анализа методом РС.

Согласно [11], прочность при растяжении однонаправленного стеклоармированного композита, в котором длина частиц волокон (l_f) ниже некоторой критической величины и волокна имеют преимущественную ориентацию вдоль продольной оси образца, что имеет место для рабочей части лопаток, изготовленных литьем под давлением и испытываемых методом растяжения [6], определяется из выражения

$$\sigma_c = \tau \left(\frac{l_f}{d_f} \right) \varphi_f + \sigma_m (1 - \varphi_f), \quad (1)$$

где σ_m – прочность при растяжении полимерной матрицы; τ – прочность при сдвиге межфазного адгезионного контакта волокно–матрица; d_f – диаметр волокна; φ_f – объемная доля СВ.

Объемная концентрация СВ (V_f) рассчитывается по весовым концентрациям [СВ] и смесового связующего и [ПЭТ/ПТЭП] из уравнения

$$V_f = \frac{[\text{СВ}]/\rho_f}{[\text{СВ}]/\rho_f + [\text{ПЭТ/ПТЭП}]/\rho_m},$$

где ρ_f и ρ_m – плотности СВ и смесовой матрицы ПЭТ/ПТЭП.

Из (1) следует, что

$$\tau = \frac{\sigma_c - \sigma_m (1 - \varphi_f)}{l_f d_f^{-1} \varphi_f}. \quad (2)$$

Таким образом, при принятых допущениях [11], прочность при сдвиге τ межфазного контакта полимер/СВ определяется на основании простого эксперимента по сравнительному испытанию при растяжении матричного полимера и стеклоармированного композита на его основе.

Введение УЦ в стеклоармированные композиты ПЭТ/ПТЭП/СВ–30 % независимо от концентрации эластомера (фазовой структуры смеси ПЭТ/ПТЭП) приводит к снижению текучести (росту вязкости) расплавов материалов. Причиной этого может быть не только удлинение цепей полиэфирных компонентов, но и интенсификация адгезионного взаимодействия макромолекул с поверхностью СВ.

Помимо повышения жесткости и прочностных характеристик при растяжении и изгибе для всех составов наблюдается заметный до 1,6 раз прирост ударной вязкости при испытаниях по методу Шарпи. Поскольку стеклоармированные полиэфирные разрушаются, главным образом, по механизму сдвиговой текучести, зависящему от структуры связующего, межфазных и межмолекулярных взаимодействий [1], то из этих данных следует, что добавка УЦ должна оказывать сильное влияние как на структуру полимерных компонентов в смесях, так и на характер межфазных явлений, предопределяющих степень гетерогенности композитов и их стойкость к воздействию ударных нагрузок.

Анализ межфазной адгезии в системе полиэфирное связующее/СВ. Распространение сдвиговых трещин у границы раздела матрица–волокно в значительной степени зависит от уровня межфазной адгезии. Прямая количественная оценка данного параметра в композитах с дискретными волокнами практически невозможна.

Поскольку в реальных образцах (лопатки для испытаний методом растяжения), получаемых литьем под давлением, короткие СВ, как правило, не имеют полной ориентации вдоль течения расплава (соответствует направлению приложения усилия при испытаниях методом растяжения), то реальные значения τ должны несколько отличаться от величин, определенных из (2).

При расчете τ использовали фактические значения объемной концентрации СВ V_f , определенные на основании экспериментального измерения массы остатка после отжига материала при $T \approx 750^\circ\text{C}$. Средняя величина $V_f \approx 19 \pm 2\%$, что является типичным для производств стеклоармированных композитов.

Согласно работе Кубата (J. Kubat) [12], о межфазном взаимодействии в системе полимер–поверхность наполнителя, механических свойствах межфазных слоев в широком интервале температур, независимо от ориентации и геометрических параметров частиц наполнителя можно судить по данным РС. Влияние межфазной области на динамические механические свойства количественно учитывается через показатель механических потерь композита ($\text{tg}\delta_c$) по уравнению [12]

$$\text{tg}\delta_c = \varphi_f \text{tg}\delta_f + \varphi_i \text{tg}\delta_i + \varphi_m \text{tg}\delta_m, \quad (3)$$

где φ_f , φ_i , φ_m – соответственно объемные доли волокна, межфазного слоя и полимерной матрицы; $\text{tg}\delta_c$, $\text{tg}\delta_f$, $\text{tg}\delta_i$ – тангенсы углов механических потерь композита, волокна и межфазного слоя. Допуская, что $\text{tg}\delta_f \approx 0$, а значения φ_i весьма малы, уравнение (3) может быть записано в виде:

$$\frac{\text{tg}\delta_c}{\text{tg}\delta_m} \approx (1 - \varphi_f)(1 + A),$$

где

$$A = \frac{\varphi_i}{1 - \varphi_f} \frac{\text{tg}\delta_i}{\text{tg}\delta_m} = \frac{1}{1 - \varphi_f} \frac{\text{tg}\delta_c}{\text{tg}\delta_m},$$

тогда $A = \frac{1}{1 - \varphi_f} \frac{\text{tg}\delta_c}{\text{tg}\delta_m} - 1.$

Сильные взаимодействия между матрицей и наполнителем сопровождаются снижением молекулярной подвижности в межфазном слое. Это приводит к уменьшению величины $\text{tg}\delta_i$, а, значит, и параметра A . Низкое значение A указывает на высокий уровень межфазной адгезии полимера к поверхности СВ. Если A приближается к нулю, то

$$\frac{\text{tg}\delta_c}{\text{tg}\delta_m} \approx 1 - \varphi_f.$$

Преимуществом анализа методом РС является возможность определения температурных зависимостей $\text{tg}\delta_c$ и $\text{tg}\delta_m$, что позволяет определять характер изменения A (межфазной адгезии) в широком диапазоне температур. На основании этого можно судить о взаимодействии в системе матрица–поверхность наполнителя и об эффективности предварительной обработки поверхности наполнителя.

Типичные температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для полиэфирной матрицы и стеклоармированного композита на ее основе приведены на рис. 2.

Как видно из табл. 2, введение УЦ в стеклоармированные полиэфирные композиты приводит к заметному росту межфазной сдвиговой прочности τ независимо от концентрации ПТЭП. Данный факт – несомненное следствие интенсификации межфазной адгезии под влиянием добавок изоцианатного УЦ. Причиной этого может быть хемосорбционное взаимодействие УЦ с концевыми гидроксильными (и/или) карбоксильными группами полиэфиров и гидроксильной поверхностью СВ, протекающие, например, по схеме:

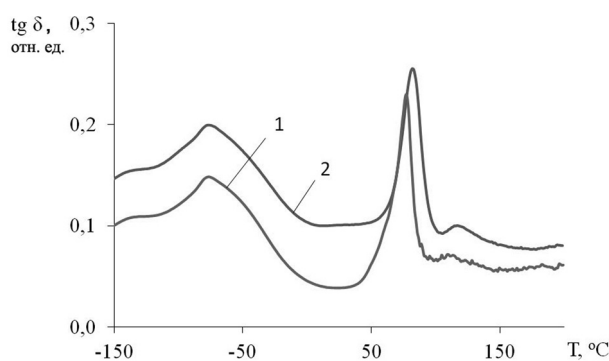
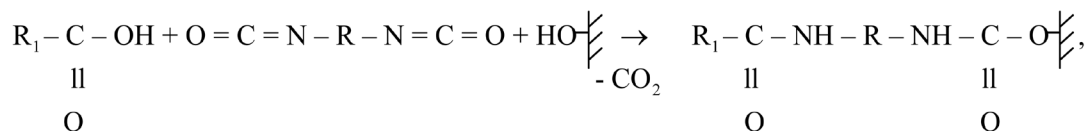


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ смеси ПЭТ/ПТЭП–15 % (1) и стеклоармированного композита (ПЭТ/ПТЭП–15 %)/СВ–30 % на ее основе (2)

Fig. 2. Temperature dependences of $\text{tg}\delta$ of PET/TPEE–15 % (1) and glass reinforced composite (PET/TPEE–15 %)/GF–30 % on its base (2)



где R_1 – фрагмент макроцепи полиэфира; R – радикал, входящий в структуру изоцианатного УЦ;
 $HO-\text{---}$ – фрагмент гидроксильной поверхности СВ.

Таблица 2. Результаты оценки межфазной адгезии в композитах

Table 2. Estimation results of interphase adhesion in composites

Состав материала, % Material composition, %	Объемная концентрация СВ, % Volume CE concentration, %	τ, МПа τ, MPa	А, усл. ед. при Т, °С: А, conventional units at T, °C:				
			–80	–40	23	100	140
1. (ПЭТ/ПТЭП–7 %)/СВ–30 %	17,5	12,3	0,60	0,73	0,82	0,87	0,92
2. (ПЭТ/ПТЭП–15 %)/СВ–30 %	19,6	7,5	0,67	0,78	0,85	0,88	0,94
3. (ПЭТ/ПТЭП–25 %)/СВ–30 %	21,0	7,3	0,73	0,82	0,87	0,89	0,96
4. (ПЭТ/ПТЭП–35 %)/СВ–30 %	21,1	7,1	0,77	0,84	0,90	0,91	0,97
5. (ПЭТ/ПТЭП–50 %)/СВ–30 %	20,6	6,7	0,79	0,85	0,98	0,99	1,03
6. [(ПЭТ/ПТЭП–7 %)/УЦ–0,9 %]/СВ–30 %	20,0	17,0	0,57	0,62	0,70	0,82	0,83
7. [(ПЭТ/ПТЭП–15 %)/УЦ–0,9 %]/СВ–30 %	18,8	13,3	0,59	0,63	0,74	0,75	0,78
8. [(ПЭТ/ПТЭП–25 %)/УЦ–0,9 %]/СВ–30 %	19,9	12,1	0,60	0,46	0,82	0,84	0,86
9. [(ПЭТ/ПТЭП–35 %)/УЦ–0,9 %]/СВ–30 %	20,2	11,5	0,61	0,67	0,88	0,88	0,90
10. [(ПЭТ/ПТЭП–50 %)/УЦ–0,9 %]/СВ–30 %	19,6	9,2	0,62	0,74	0,92	0,93	0,96

Из полученных данных следует, что величина τ снижается по мере увеличения концентрации ПТЭП в материале. Очевидным следствием этого является снижение механической прочности материалов по мере роста концентрации ПТЭП в композитах. В целом уровень τ существенно ниже прочности материалов при растяжении, что свидетельствует о наличии потенциальных возможностей их упрочнения за счет интенсификации межфазной адгезии.

Уровень значений фактора A , как следует из табл. 2, зависит как от состава материала, так и от температуры испытаний. Независимо от содержания ПТЭП в композитах введение в последние УЦ сопровождается снижением значений A , что указывает на интенсификацию межфазной адгезии. По мере повышения температуры от $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (застеклованны аморфные фазы обоих полиэфирных компонентов) до $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ (оба полиэфира находятся в высокоэластическом состоянии, причем фаза ПЭТ дополнительно закристаллизована вследствие холодной кристаллизации) наблюдается рост значений A , независимо от состава материалов. Данный факт – следствие снижения интенсивности межфазного взаимодействия в системе связующее–поверхность СВ при повышении температуры.

Таким образом, полученные данные указывают на комплексное влияние изоцианатного УЦ на структуру и свойства смесевых композитов ПЭТ/ПТЭП, армированных коротким СВ: относительно малая (0,9 %) добавка когезионно непрочного жидкофазного УЦ вызывает сильное упрочнение композитов при их испытаниях методами растяжения, изгиба, а также ударного нагружения, в ее присутствии повышается вязкость расплавов независимо от фазовой структуры материала, интенсифицируется межфазная адгезия в системе связующее/поверхность СВ, что фиксируется экспериментально по результатам определения микромеханических параметров, в частности сдвиговой прочности межфазного контакта, и данным РС. На основании этого, добавки УЦ могут рекомендоваться для применения в реальных технологиях полиэфирных композитов, армированных короткими СВ.

Список использованных источников

1. Pesetskii, S. S. Reactive compatibilization in technology of poly(alkylene terephthalate)–based composites: polyester blends, short fiber-filled materials, and nanocomposites / S. S. Pesetskii, V. V. Shevchenko, V. V. Dubrovsky // Multifunctionality of polymer Composites / ed. K. Friedrich, U. Breuer. – Elsevier, Oxford, 2015. – Ch. 9. – P. 302–337. doi.org/10.1016/b978-0-323-26434-1.00009-x

2. Injection moulding of long glass fiber reinforced poly(ethylene terephthalate): Influence of carbon black and nucleating agents on impact properties / L. Cilleruelo [et al.] // *Express Polymer Lett.* – 2012. – Vol. 6, N 9. – P. 706–718. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.76>
3. Choi, N.-S. Fracture behavior of discontinuous fiber-reinforced injection molded polyester composites / N.-S. Choi, K. Takahashi // *Handbook of thermoplastic polymers: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites* / ed. S. Fakirov. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. – Ch. 25. – P. 1204–1220. doi.org/10.1002/3527601961.ch25e
4. Песецкий, С. С. Холодная кристаллизация полиэтилентерефталата в смесях с полибутилентерефталатом, армированных стекловолокном / С. С. Песецкий, В. В. Дубровский, В. Н. Коваль // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2011. – Т. 55, № 4. – С. 106–112.
5. An investigation on the rheology, morphology, thermal and mechanical properties of recycled poly(ethylene terephthalate) reinforced with modified short glass fibers / I. Rezaeian [et al.] // *Polymer Composites*. – 2009. – Vol. 30, N 7. – P. 993–999. doi.org/10.1002/pc.20647
6. О влиянии коротких стекловолокон на молекулярно-структурные параметры, механические и реологические свойства полиэтилентерефталата / В. В. Дубровский [и др.] // *Материалы. Технологии. Инструменты*. – 2013. – Т. 18, № 4. – С. 50–57.
7. Inata, H. Chain extenders for polyesters. I. Addition type chain extenders reactive with carboxyl end groups of polyesters / H. Inata, S. Matsumura // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1985. – Vol. 30, N 8. – P. 3325–3337. doi.org/10.1002/app.1985.070300815
8. Thomason, J. L. Micromechanical parameters from macromechanical measurements on glass-reinforced polybutyleneterephthalate / J. L. Thomason // *Composites. Part A*. – 2002. – Vol. 33, N 3. – P. 331–339. [doi.org/10.1016/s1359-835x\(01\)00129-4](https://doi.org/10.1016/s1359-835x(01)00129-4)
9. Bowyer, W. H. On the re-inforcement of thermoplastic by imperfectly aligned discontinuous fibers / W. H. Bowyer, M. G. Bader // *J. Mater. Sci.* – 1972. – Vol. 7, N 11. – P. 1315–1321. doi.org/10.1007/bf00550698
10. Bader, M. G. An improved method of production for high strength fibre-reinforced thermoplastics / M. G. Bader, W. H. Bowyer // *Composites*. – 1973. – Vol. 4, N 4. – P. 150–156. [doi.org/10.1016/0010-4361\(73\)90105-5](https://doi.org/10.1016/0010-4361(73)90105-5)
11. Giraldi de Moura, A. L. F. The influence of extrusion variables on the interfacial adhesion and mechanical properties of recycled PET composites / A. L. F. Giraldi de Moura, R. Cardoso de Jesus, L. H. Innocentini Mei // *J. Mater. Process. Technol.* – 2005. – Vol. 162–163. – P. 90–95. doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.046
12. Kubat, J. Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic-mechanical analysis / J. Kubat, M. Rigdahl, M. Welandar // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1990. – Vol. 39, N 7. – P. 1527–1539. doi.org/10.1002/app.1990.070390711
13. Effect of filler geometry and viscoelastic damping of graphite/aramid and carbon short fiber-filled SBR composites: a new insight / S. Praveen [et al.] // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. – Vol. 111, N 1. – P. 264–272. doi.org/10.1002/app.29064

References

1. Pesetskii S. S., Shevchenko V. V., Dubrovsky V. V. Reactive compatibilization in technology of poly(alkylene terephthalate)-based composites: polyester blends, short fiber-filled materials, and nanocomposites. Friedrich K., Breuer U. (ed.). *Multi-functionality of polymer Composites*. Elsevier, Oxford, 2015, ch. 9, pp. 302–337. doi.org/10.1016/b978-0-323-26434-1.00009-x
2. Cilleruelo L., Lafranche E., Krawczak P., Pardo P., Lucas P. Injection moulding of long glass fiber reinforced poly(ethylene terephthalate): Influence of carbon black and nucleating agents on impact properties. *Express Polymer Letters*, 2012, vol. 6, no. 9, pp. 706–718. doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.76
3. Choi N.-S., Takahashi K. Fracture behavior of discontinuous fiber-reinforced injection molded polyester composites. Fakirov S. (ed.). *Handbook of thermoplastic polymers: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites*. Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, ch. 25, pp. 1204–1220. doi.org/10.1002/3527601961.ch25e
4. Pesetskii S. S., Dubrovski V. V., Koval V. N. Cold crystallization of polyethyleneterephthalate mixed with polybutyleneterephthalate reinforced with glass fiber. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2011, vol. 55, no. 4, pp. 106–112 (in Russian).
5. Rezaeian I., Jafari S. H., Zahedi P., Nouri S. An investigation on the rheology, morphology, thermal and mechanical properties of recycled poly(ethylene terephthalate) reinforced with modified short glass fibers. *Polymer Composites*, 2009, vol. 30, no. 7, pp. 993–999. doi.org/10.1002/pc.20647
6. Dubrovskii V. V., Koval' V. N., Bogdanovich S. P., Pesetskii S. S. Influence of short glass fibers on molecular-structural parameters, mechanical and rheological properties of polyethenterephthalate. *Materialy. Tekhnologii. Instrument = Materials, Technologies, Tools*, 2013, vol. 18, no. 4, pp. 50–57 (in Russian).
7. Inata H., Matsumura S. Chain extenders for polyesters. I. Addition type chain extenders reactive with carboxyl end groups of polyesters. *Journal of Applied Polymer Science*, 1985, vol. 30, no. 8, pp. 3325–3337. doi.org/10.1002/app.1985.070300815
8. Thomason J. L. Micromechanical parameters from macromechanical measurements on glass-reinforced polybutyleneterephthalate. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002, vol. 33, no. 3, pp. 331–339. [doi.org/10.1016/s1359-835x\(01\)00129-4](https://doi.org/10.1016/s1359-835x(01)00129-4)
9. Bowyer W. H., Bader M. G. On the re-inforcement of thermoplastic by imperfectly aligned discontinuous fibers. *Journal of Materials Science*, 1972, vol. 7, no. 11, pp. 1315–1321. doi.org/10.1007/bf00550698
10. Bader M. G., Bowyer W. H. An improved method of production for high strength fibre-reinforced thermoplastics. *Composites*, 1973, vol. 4, no. 4, pp. 150–156. [doi.org/10.1016/0010-4361\(73\)90105-5](https://doi.org/10.1016/0010-4361(73)90105-5)
11. Giraldi de Moura A. L. F., Cardoso de Jesus R., Innocentini Mei L. H. The influence of extrusion variables on the interfacial adhesion and mechanical properties of recycled PET composites. *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, vol. 162–163, pp. 90–95. doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.046

12. Kubat J., Rigdahl M., Welander M. Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic-mechanical analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, vol. 39, no. 7, pp. 1527–1539. doi.org/10.1002/app.1990.070390711

13. Praveen S., Chakraborty B. C., Jayendran S., Rant R. D., Chattopadhyay S. Effect of filler geometry and viscoelastic damping of graphite/aramid and carbon short fiber-filled SBR composites: a new insight. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, vol. 111, no. 1, pp. 264–272. doi.org/10.1002/app.29064

Информация об авторах

Песецкий Степан Степанович – член-корреспондент, д-р техн. наук, профессор, заведующий отделом. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: otdel5mpri@tut.by.

Шевченко Вера Владимировна – науч. сотрудник. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: mpri.shevchenko@gmail.com.

Дубровский Владислав Викторович – науч. сотрудник. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: vlad.dubrovskii@gmail.com.

Коваль Василий Николаевич – канд. техн. наук, заведующий сектором. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: Koval_mpri@tut.by.

Information about the authors

Pesetskii Stepan Stepanovich – Corresponding Member, D. Sc. (Engineering), Professor. Head of the Department. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32-a, Kirov Str., 2460506 Gomel, Republic of Belarus). E-mail: otdel5mpri@tut.by.

Shevchenko Vera Vladimirovna – Researcher. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32-a, Kirov Str., 2460506 Gomel, Republic of Belarus). E-mail: mpri.shevchenko@gmail.com.

Dubrovski Vladislav Viktorovich – Researcher. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32-a, Kirov Str., 2460506 Gomel, Republic of Belarus). E-mail: vlad.dubrovskii@gmail.com.

Koval Vasily Nikolaevich – Ph. D. (Engineering), Head of the Sector. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32-a, Kirov Str., 2460506 Gomel, Republic of Belarus). E-mail: Koval_mpri@tut.by.